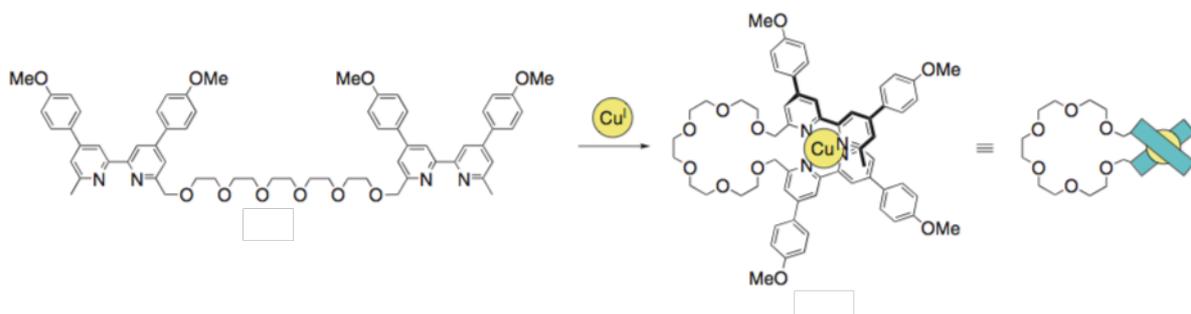


擬マクロサイクルの形成による分子認識制御

・正四面体型銅(II)錯体部位を持つ擬クラウンエーテルの構築

直鎖状ポリエーテルの末端に2,2'-ビピリジン部位を持つポダンドを合成し、これにビピリジンと1:2で錯形成して正四面体型錯体を与えるCu(I)イオンを作用させると、分子内で錯形成して環化した擬クラウンエーテルが定量的に生成する。この分子はアルカリ金属イオンを認識するホストとして作用するが、その機能を前駆体であるポダンドと比較すると、K⁺に対する選択性が向上していることが判明した。

(*Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6211-6214; *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1407-1416.)



・正八面体型鉄(II)錯体部位を持つ擬クリプタンドの構築

3本のポリエーテル鎖の末端にそれぞれ2,2'-ビピリジン部位を持つトリポダンドを合成し、これにビピリジンと1:3で錯形成して正八面体型錯体を与えるFe(II)イオンを作用させると、分子内で錯形成して二環式の擬クリプタンドが定量的に生成する。この分子は内部に3本のポリエーテル鎖で囲まれた空間を持つきれいな3重ラセン構造をとっている。この擬クリプタンドのアルカリ金属イオン認識能について細かく検討したところ、前駆体であるトリポダンドと強く相互作用するNa⁺をほとんど認識せず、サイズの大きいCs⁺をほぼ特異的に認識することがわかった。このことは、このシステムでは系中にFe(II)を添加すると分子が大きな構造変化を引き起こし、アロステリック効果によりNa⁺とCs⁺に対する認識能を逆転させられることを示している。

(*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 28–29; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3541–3544.)

